

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3055851号

(P3055851)

(45)発行日 平成12年6月26日(2000.6.26)

(24)登録日 平成12年4月14日(2000.4.14)

(51)Int.Cl.¹
C 08 L 23/08
C 08 F 8/42
C 08 L 23/26
29/04
47/00

識別記号

F I
C 08 L 23/08
C 08 F 8/42
C 08 L 23/26
29/04
47/00

C

請求項の数 7 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-42443

(22)出願日

平成6年3月14日(1994.3.14)

(65)公開番号

特開平6-340783

(43)公開日

平成6年12月13日(1994.12.13)

審査請求日

平成9年9月30日(1997.9.30)

(31)優先権主張番号

特願平5-54124

(32)優先日

平成5年3月15日(1993.3.15)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(73)特許権者 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者

池田 薫

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会

社クラレ内

(72)発明者

佐藤 寿昭

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社ク

ラレ内

審査官 三谷 祥子

{ 最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン-ビニルアルコール系共重合体(A)およびボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有する熱可塑性重合体(B)からなり、成分(A)と成分(B)の重量配合比が99:1~1:99である樹脂組成物。

【請求項2】エチレン-ビニルアルコール系共重合体(A)およびボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有する熱可塑性重合体(B)および熱可塑性重合体(C)からなり、成分(A)と成分(B)の重量配合比が99:1~1:99であり、かつ成分(B)と成分(C)

2

との合計量に対する成分(A)の重量配合比(A):

[(B)+(C)]が99:1~1:99である樹脂組成物。

【請求項3】成分(B)がボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有するプロピレン系重合体である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】成分(B)がボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有するエチレン系重合体である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項5】成分(B)がボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化し

うるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有するジエン系重合体である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項6】成分(B)がボロン酸基の環状エステルからなる官能基を有するオレフィン系重合体である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項7】二重結合を有する熱可塑性樹脂にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルカルボニルエステルを反応させることを特徴とする、ボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有する熱可塑性重合体(B)の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、相溶性および透明性の優れた、さらには機械的特性の優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、エチレン-ビニルアルコール系共重合体(以下これをEVOHと略記する)単独では柔軟性および機械的特性、特に耐衝撃性が不十分であり、これを改善するためにEVOH以外のポリオレフィン等の熱可塑性重合体をブレンドしており、一方、ポリオレフィン等の熱可塑性重合体単独ではガスバリヤー性が不十分であり、これを改善するためにEVOHをブレンドする場合がある。また、EVOHの機械的特性、特に耐衝撃性を改善するためにEVOHをホウ酸、ホウ砂、トリフルオロボロン、アルキルまたはアリールボランなどのホウ素化合物で処理することも特公昭49-20615号公報により知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、EVOHとポリオレフィンなどの熱可塑性重合体とは親和性が低く、相溶性が不良のために、これらのブレンド物からなる成形物やフィルムは機械的特性が著しく低下したり、透明性が大きく低下するという問題がある。これらの問題を改善する方法として種々の方法が提案されているが、いずれの方法も十分とは言えず、新しい方法の開発が求められている。また、EVOHをホウ酸などのホウ素化合物で処理した後にポリオレフィン等の熱可塑性重合体をブレンドしたものは後述する比較例2からも明らかなように良好な相溶性、透明性を示さない。しかし、本発明の目的は、相溶性および透明性の優れた、さらには機械的特性の優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、EVOH(A)およびボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基を有

する熱可塑性重合体(B)からなる樹脂組成物を提供することによって達成される。また上記の目的は前記成分(A)および成分(B)に、さらに(A)、(B)以外の熱可塑性樹脂(C)を配合した樹脂組成物を提供することによって達成される。

【0005】本発明において前記成分(A)および成分(B)を配合することにより、またこれにさらに成分(C)を配合することにより、相溶性が優れ、かつ透明性の良好な樹脂組成物、とくに溶融混練樹脂組成物が得られることは驚くべきことである。この原因は定かではないが、溶融混練時に熱可塑性樹脂の上記の官能基とEVOHの水酸基がエステル交換反応により結合するためと推定される。なお本発明において樹脂組成物が透明性に優れているとはEVOHとボロン酸基またはボリン酸基などを含まない未変性の熱可塑性樹脂との樹脂組成物の透明性にくらべ優れていることを意味する。

【0006】本発明に使用するEVOHは、エチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物であり、エチレン単位の含有量は特に制限はないが、10~99モル%の範囲が選ばれ、好ましくは15~60モル%、さらに20~60モル%が好ましく、最適には25~55モル%である。また、EVOHのビニルエステル単位のケン化度としては10~100モル%の範囲から選ばれ、50~100モル%が好ましく、80~100モル%がより好ましく、95~100モル%、さらには99~100モル%が最良である。ケン化度は余り低すぎると結晶化度を低下させたり、また溶融成形時の熱安定性が悪化する場合があるので、ケン化度は高い方が好ましい。ここでビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表例として挙げられるが、その他にプロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カブリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステルも挙げられる。これらのビニルエステルは一種あるいは二種以上混合して使用してもよい。またEVOHはエチレン含有量、ケン化度、重合度のうちの少なくともひとつが異なるEVOHを混合して使用してもよい。また本発明に使用するEVOHとしては水不溶性で、かつ熱可塑性であることが重要である。

【0007】EVOHには本発明の目的が阻害されない範囲で他の共重合成分を含有させててもよい。ここで他の一成分としてはプロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン系单量体；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド系单量体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド系单量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-ブロピルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等のビニルエーテル系单量体；アリルアルコール；ビニルトリメトキシシラ

ン；N-ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。

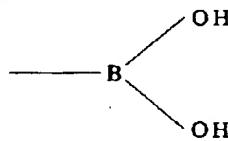
【0008】また本発明に用いるEVOHの好適な重合度としては、フェノール85重量%および水15重量%の混合溶媒中30°Cにおける極限粘度が0.1~5デシリッター/g(以下、d1/gと略記する)が好ましく、0.2~2d1/gがより好ましい。

【0009】本発明に使用するボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する熱可塑性重合体(B)とは、ボロン酸基、ボリン酸基あるいは水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基がホウ素-炭素結合により主鎖、側鎖または末端に結合した熱可塑性重合体である。このうち前記官能基が側鎖または末端に結合した熱可塑性重合体が好ましく、末端に結合した熱可塑性重合体が最適である。ここで末端とは片末端または両末端を意味する。またホウ素-炭素結合の炭素は後述する熱可塑性重合体(B)のベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素-炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合があげられる。

【0010】本発明において、ボロン酸基とは、下記式(I)で示されるものである。

【0011】

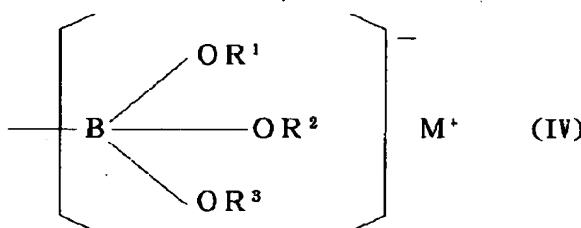
【化1】



(I)

30

*



(IV)

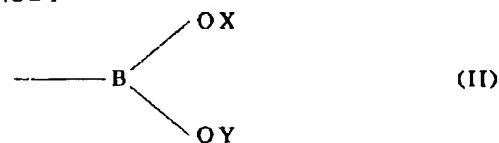
50

【0016】(式中、X, Yは水素原子、脂肪族炭化水素基(炭素数1~20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など)、脂環式炭化水素基(シクロアルキル基、シクロアルケニル基など)、芳香族炭化水素基(フェニル基、ビフェニル基など)を表わし、X, Yは同じ基でもよいし、異なっていてもよい。またXとYは結合していてもよい。ただしX, Yがともに水素原子である場合は除かれる。またR¹, R², R³は上記X, Yと同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表わし、R¹, R², R³

*【0012】また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基(以下単にホウ素含有基と略記する)としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式(I)で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式(II)で示されるボロン酸エステル基、下記一般式(II-I)で示されるボロン酸無水物基、下記一般式(IV)で示されるボロン酸塩基があげられる。

【0013】

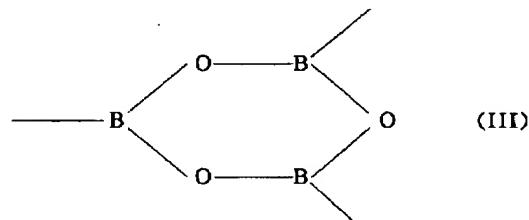
10 【化2】



(II)

【0014】

【化3】



(III)

【0015】

【化4】

³は同じ基でもよいし、異なっていてもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす。また上記のX, Y, R¹, R², R³には他の基、たとえばカルボキシル基、ハロゲン原子などを有していてもよい。)

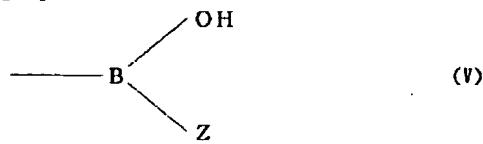
【0017】一般式(II)~(IV)で示されるボロン酸エステル基の具体例としてはボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、ボロン酸エチレン

リコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基（ボロン酸1, 2-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1, 3-プロパンジオールエステル基）、ボロン酸トリメチレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基等のボロン酸エステル基；ボロン酸無水物基；ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。

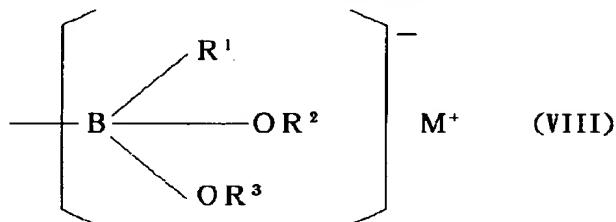
【0018】また本発明において、ボリン酸基とは、下記式（V）で示されるものである。

【0019】

【化5】



【0023】



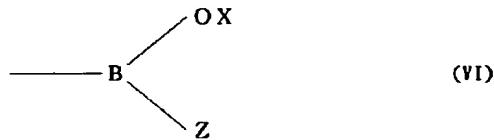
【0024】（前記（V）～（VIII）式中、Xは前記一般式（II）のXと同じ意味であり、Zは前記のXと同様の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、アミノ基、アミド基を表わす。またXとZは結合していてもよい。またR¹、R²、R³は前記の一般式（IV）のR¹、R²、R³と同じ意味である。またMは前記一般式（IV）のMと同じ意味である。）

【0025】一般式（V）～（VIII）で示されるボリン酸エステル基の具体例としてはX、Z、R¹、R²、R³がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、1-メチルプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、フェニル基等の低級炭化水素基を示すものがあげられる。代表例としてはメチルボリン酸基、メチルボリン酸メチルエステル基、エチルボリン酸メチルエステル基、メチルボリン酸エチルエステル基、ブチルボリン酸メチルエステル基、3-メチル-2ブチルボリン酸メチルエステル基が

* 【0020】また水の存在下でボリン酸基に転化しうるホウ素含有基としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式（V）で示されるボリン酸基に転化しうるホウ素含有基であればどのようなものでもよいが、代表例として下記一般式（VI）で示されるボリン酸エステル基、下記一般式（VII）で示されるボリン酸無水物基、下記一般式（VIII）で示されるボリン酸塩基があげられる。

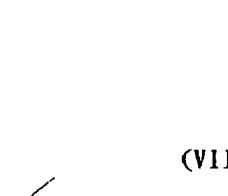
【0021】

【化6】

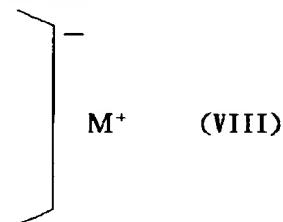


【0022】

【化7】



※※【化8】



あげられる。前記の官能基の中でもとくにボロン酸エチレングリコールエステル基などのボロン酸エステル基がEVOH（A）との相溶性の点から好ましい。なお前記の水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、熱可塑性重合体（B）を、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合液体、またホウ酸水溶液と前記有機溶媒との混合液中で、反応時間10分～2時間、反応温度室温～150°Cの条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはボリン酸基に転化しうる基を意味する。

【0026】前記官能基の含有量は特に制限はないが、0.0001～1meq/g（ミリ当量/g）が好ましく、特に、0.001～0.1meq/gが好ましい。この程度の少量の官能基の存在により、樹脂組成物の相溶性、透明性等が著しく改善されることは驚くべきことである。

【0027】熱可塑性重合体（B）のベースポリマーとしてはEVOHと本質的に相溶性のよくないオレフィン系重合体、ビニル系重合体、ジエン系重合体が代表例として挙げられる。オレフィン系重合体、ビニル系重合体、およびジエン系重合体を構成する単量体としてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル等のビニルエステル系単量体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル系単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル系単量体；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系単量体；ブタジエン、イソブレン等のジエン系単量体等が挙げられる。

【0028】ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体（超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（Na, K, Zn系アイオノマー）、エチレン-プロピレン共重合体等）、プロピレン系重合体、芳香族ビニル系重合体（ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体）、ジエン系重合体（芳香族ビニル系単量体-ジエン系単量体-芳香族ビニル系単量体のブロック共重合体水添物、ポリイソブレン、ポリブタジエン、クロロブレン、イソブレン-アクリロニトリル共重合体（ニトリルゴム）、イソブレン-イソブテン共重合体（ブチルゴム）等）が好適なものとして挙げられる。

【0029】本発明に使用する熱可塑性重合体（B）の好適なメルトイインデックス（MI）（190°C、2160g荷重下で測定した値）は0.01~1000g/10分が好ましく、0.1~100g/10分がより好ま

しい。

【0030】次に本発明に用いるボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基のうち少なくとも一つの官能基を有する熱可塑性重合体（B）の代表的製法について述べる。第一の製法：末端にボロン酸基、ボリン酸基またはホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、オレフィン系重合体を熱分解し、主として末端に二重結合を導入した後、これにボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって得られる。

10 【0031】原料のオレフィン系重合体は、エチレン、プロピレン、1-ブテン等のオレフィンモノマー単位からなる、MI（230°C、2160g）が10g/10分以下のものが好ましく、さらには1g/10分以下の高重合度のオレフィン系重合体が好ましい。

【0032】熱分解は窒素雰囲気あるいは真空中等の無酸素条件下で行なわれ、反応温度は300°C~500°C、反応時間は1分~10時間が好ましい。熱分解の程度としては、熱分解により生成したオレフィン系重合体中の二重結合量が0.001から0.2meq/gの範囲となるようにするのが好ましい。

20 【0033】ボロン酸基の導入は、窒素雰囲気下で、二重結合を有するオレフィン系重合体、ボラン錯体、ホウ酸トリアルキルエステルおよびこれらの三成分の溶媒を攪拌しながら加熱反応させることによって行なわれる。ボラン錯体としては、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、ボラン-ビリジン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体、ボラン-トリエチルアミン錯体等が好ましい。これらのなかで、ボラン-トリエチルアミン錯体およびボラン-トリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、1/3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用する必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

30 【0034】ボロン酸基を二重結合を有するオレフィン系重合体へ導入する反応は、反応温度室温~300°C、好ましくは100~250°C、反応時間1分~10時間、好ましくは5分~5時間で行なうのがよい。ボロン酸基またはホウ素含有基の種類は水あるいはアルコールの存在によって容易に相互変換できる。例えばボロン酸ジメチルエステルは水と反応することによりボロン酸になり、ボロン酸はエチレングリコールと反応することによりエチレングリコールエステルになる。このエステル

40 50

基の種類はメルトインデックスに影響を与える。一般に、ボロン酸基を有するポリオレフィンにエチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール等のジオールを反応させ、環状エステル化することによりメルトインデックスが大きくなる。したがって、エステル基の量を増減することによってメルトインデックスの調整が可能となる。

【0035】熱可塑性重合体（B）の第二の製法：末端にボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくともひとつの官能基を有するオレフィン系重合体、ビニル系重合体、ジエン系重合体は、ボロン酸基、ボリン酸基、あるいはホウ素含有基を有するチオール存在下でオレフィン系单量体、ビニル系单量体、ジエン系单量体から選ばれる少なくとも一種をラジカル重合することによって得られる。

【0036】原料のボロン酸基あるいはホウ素含有基を有するチオールは窒素雰囲気下で二重結合を有するチオールにジボランまたはボラン錯体を反応後、アルコール類または水を加えることによって得られる。また、ボリン酸基あるいはホウ素含有基を有するチオールは窒素雰囲気下で二重結合を有するチオール、ジボランまたはボラン錯体およびオレフィン類を反応させた後、アルコール類または水を加えることによって得られる。ここで二重結合を有するチオールとしては2-ブロベン-1-チオール、2-メチル-2-ブロベン-1-チオール、3-ブテン-1-チオール、4-ベンテン-1-チオール等が挙げられ、この内、2-ブロベン-1-チオールおよび2-メチル-2-ブロベン-1-チオールが好ましい。ボラン錯体としては、前記したと同様なものが使用され、このうちボラン-テトラヒドロフラン錯体が特に好ましい。ジボランまたはボラン錯体の添加量は二重結合を有するチオールに対し当量程度が好ましい。反応条件としては室温から200°Cが好ましい。溶媒としてはテトラヒドロフラン（THF）、ジグライム等のエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘブタン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒等が挙げられるが、このうちTHFが好ましい。反応後に添加するアルコール類としてはメタノール、エタノール等の低級アルコールが好ましく、特に、メタノールが好ましい。ボリン酸基を有するチオールを製造する際に添加するオレフィン類としては、特に制限はないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ベンテン、2-ベンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、シクロヘキセン等の低級オレフィンが好ましい。

【0037】このようにして得られた、ボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するチオールの存在下、オレフィン系单量体、ビニル系单量体、ジエン系单量体から選ばれる少なくとも一種をラジカル重合することによって末端に該

官能基を有する重合体が得られる。重合条件としては、アゾ系あるいは過酸化物系の開始剤を用い、重合温度は室温から150°Cの範囲が好ましい。該官能基を有するチオールの添加量としては单量体1g当たり0.001ミリモルから1ミリモル程度が好ましく、チオールの添加方法としては、特に制限はないが、单量体として酢酸ビニル、スチレン等の連鎖移動しやすいものを使用する場合は、重合時にチオールをフィードすることが好ましく、メタクリル酸メチル等の連鎖移動しにくいものを使用する場合は、チオールを最初から加えておくことが好ましい。

【0038】熱可塑性重合体（B）の第三の製法：側鎖にボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくともひとつの官能基を有する熱可塑性樹脂は、ボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する单量体と前記したオレフィン系单量体、ビニル单量体およびジエン系单量体から選ばれる少なくとも一種の单量体とを共重合させることによって得られる。ここでボロン酸基、ボリン酸基またはホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する单量体としては、例えば、3-アクリロイルアミノベンゼンボロン酸、3-メタクリロイルアミノベンゼンボロン酸、4-ビニルベンゼンボロン酸などが挙げられる。

また側鎖にボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくともひとつの官能基を有する熱可塑性重合体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、および無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸と前記したオレフィン系单量体、ビニル系单量体、ジエン系单量体の少なくとも一種の单量体との共重合体またはグラフト共重合体のカルボキシル基をカルボシミド等の縮合剤を用いてまたは用いずにm-アミノベンゼンボロン酸などのアミノ基含有ボロン酸とアミド反応させることによっても得られる。

【0039】本発明の樹脂組成物は、前記したEVOH（A）およびボロン酸基、ボリン酸基およびホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する熱可塑性重合体（B）からなり、成分（A）と成分（B）の重量配合比は、99:1~1:99の範囲から選ばれ、9:5:5~5:99がより好ましい。成分（A）に耐熱性、機械的特性を付与する場合は（A）:（B）は9:5:5~50:50であることが好ましく、成分（B）にガスバリアー性、耐溶剤性を付与する場合には

（A）:（B）は5:95~50:50であることが好ましい。成分（B）のベースポリマーとしてオレフィン系重合体、特にプロピレン系重合体を使用する場合は、後述する実施例1~2からも明らかのように、耐熱性が改善されるため、耐熱性の要求される分野、例えばレトルト用包装材料として極めて有用である。また成分（B）のベースポリマーとして、エチレン系重合体、ジ

エン系重合体〔芳香族ビニル単量体（スチレン等）-ジエン系単量体（イソブレン、ブタジエン等）-芳香族ビニル単量体のブロック共重合体水添物など〕を使用する場合は、後述する実施例3～6からも明らかなように、耐衝撃性が改善されるため、耐衝撃性が要求される分野、例えば、ボトル、チューブ、カップ、パウチ等の包装材料として有用である。

〔0040〕さらに本発明の樹脂組成物は、成分（A）および成分（B）に、さらに成分（A）および成分（B）以外の熱可塑性重合体（C）、とくに成分（A）と本質的に相溶性のよくない熱可塑性重合体（C）を配合した態様も含まれる。本発明において成分（A）と本質的に相溶性のよくない熱可塑性重合体（C）を配合した場合でも、成分（B）の存在により相溶性、透明性の優れた樹脂組成物が得られることは驚くべきことであり、このことは後述の実施例2で示される。この場合の成分（A）、（B）および（C）の重量配合比は、（A）：〔（B）+（C）〕は99：1～1：99の範囲から選ばれ、95：5～5：95がより好ましい。また成分（A）に耐熱水性、機械的特性を付与する場合は、（A）：〔（B）+（C）〕は95：5～50：50であることが好ましく、成分（B）および（C）にガスバリヤー性、耐溶剤性を付与する場合は、（A）：〔（B）+（C）〕は5：95～50：50であることが好ましい。例えば、成分（B）のベースポリマーおよび（C）がプロピレン系重合体である場合、プロピレン系重合体のガスバリヤー性、耐溶剤性を改善する目的であれば、（A）：〔（B）+（C）〕は5：95～45：55の範囲が好ましく、EVOH（A）に耐熱水性を付与する目的であれば、（A）：〔（B）+（C）〕は95：5ないし55：45の範囲内が好ましい。なおここで使用される樹脂（C）としては、成分（B）のベースポリマー、とくにEVOHと本質的に相溶性のよくないベースポリマーが挙げられ、これらの一一種類または二種類以上のベースポリマーが使用される。また樹脂（C）としては、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリアセタール、EVOH等との多層構造体として好適に用いられる。多層構造体は共押出、共射出、押出コーティング等公知の方法で成形され、またこれらの成形品のスクラップを再使用することもできるし、またスクラップを再使用する場合、本発明の樹脂組成物をスクラップ中に配合すること、あるいは本発明で用いる成分（B）をスクラップ中に配合することもできる。多層構造体、特に多層シート、多層フィルムを熱成形することにより、カップなどの容器とすることもできるし、また多層構造体、特にパリソンをブロー成形あるいは二軸延伸ブロー成形することにより所望のチューブ、ボトルとすることができる。

〔0041〕本発明の樹脂組成物は、周知の溶融成形方法（T-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、射出成形、プレス成形）で容易に成形可能であり、フィルム、シート、カップ、チューブ、ボトル、繊維、棒、管など任意の成形品に成形することができる。得られる成形物中の島成分（A）または（B）、あるいは（B）と（C）の混合物の分散粒径は小さく、0.01～2μm、好適には0.01～1μmの範囲内にあることが多い。

〔0042〕また、本発明の樹脂組成物は、EVOH層と熱可塑性樹脂（ポリオレフィン等）層とを有する多層構造体、例えばEVOH層/熱可塑性樹脂層からなる多層構造体、熱可塑性樹脂層/EVOH層/熱可塑性樹脂層からなる多層構造体からフィルム、シート、チューブ、ボトル等を製造する際に発生するスクラップに本発明に使用する成分（B）を配合して使用する態様も含まれる。また本発明の樹脂組成物は、他の熱可塑性樹脂、例えば前記した成分（B）のベースポリマー、さらにはポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリアセタール、EVOH等との多層構造体として好適に用いられる。多層構造体は共押出、共射出、押出コーティング等公知の方法で成形され、またこれらの成形品のスクラップを再使用することもできるし、またスクラップを再使用する場合、本発明の樹脂組成物をスクラップ中に配合すること、あるいは本発明で用いる成分（B）をスクラップ中に配合することもできる。多層構造体、特に多層シート、多層フィルムを熱成形することにより、カップなどの容器とすることもできるし、また多層構造体、特にパリソンをブロー成形あるいは二軸延伸ブロー成形することにより所望のチューブ、ボトルとすることができる。

〔0043〕多層構造体を得る場合、本発明の樹脂組成物層と熱可塑性樹脂層に接着性樹脂層を介在させることができが両層を強固に接着せしめることができるので好ましい場合が多い。ここで接着性樹脂としては、両層を強固に接着するものであれば、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をオレフィン系重合体または共重合体〔ポリエチレン（低密度ポリエチレン、直線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（SLDPE）〕、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステルまたはエチルエステ

40
45
50

ル) 共重合体、ポリプロピレンなど]にグラフトしたものの、水素化ステレン-ブタジエン共重合体の酸無水物(無水マレイン酸など)変性物、液状ポリブタジエンの酸無水物変性物、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体の酸無水物変性物等のジェン系重合体酸無水物変性物等が好適に用いられる。

【0044】多層構造体の層構成としては、樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層、樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/スクラップ回収層/熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層/スクラップ回収層/樹脂組成物層/スクラップ回収層/熱可塑性樹脂層、あるいはこれらの層の少なくとも一つの層間に前記した接着性樹脂層を介在させたものが挙げられる。

【0045】前記した本発明の樹脂組成物より得た成形物、多層構造体は、ガスバリアー性の要求される食品、医薬、医療器材、衣料などの包装材料として特に有用である。また耐衝撃性の要求される燃料(ガソリンなど)用のチューブ・タンク、あるいは農薬用ボトルとして有用である。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例によって本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の合成例および実施例において特に断りのない限り、比率は重量比を、「%」は「重量%」を意味する。またメルトイインデックス(以下MIと略す)は断りのない限り190°Cで荷重2160gで測定した値である。また極限粘度はフェノール85重量%および水15重量%の混合溶媒(以下含水フェノールと略記する)中30°Cで測定されたものである。ポリオレフィン中の二重結合量は、重バラキシレンを溶媒として用い、270MHz¹H-NMRにより定量した。ポリプロピレンおよびポリエチレン中のポロン酸基およびそのエステル基の量は重バラキシレン:重クロロ*

* ホルム:エチレングリコール=8:2:0.02の比率の混合液を溶媒として用い、270MHz¹H-NMRにより定量し、これ以外の樹脂中のポロン酸基量については重クロロホルム:エチレングリコール=10:0.02の比率の混合液を溶媒として用い、270MHz¹H-NMRにより定量した。ボリン酸およびそのエステル基量は重クロロホルムを溶媒として用い、500MHz¹H-NMRにより定量した。ヘイズの測定法はJSK7105により行なった。

10 【0047】合成例1

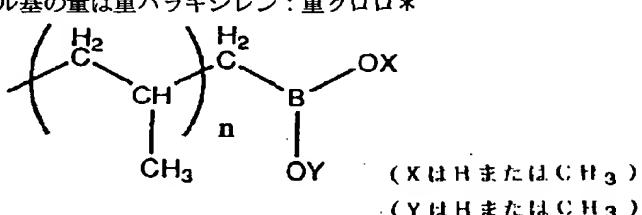
二重結合を末端に有するポリプロピレンの合成:セバラブルフラスコにポリプロピレン(MI(230°C、荷重2160g)0.3g/10分)200gを仕込み、真空中でバス温250°Cで1時間加熱後、さらにバス温を340°Cに昇温後2時間加熱を行なった。冷却後、ポリプロピレンを取り出し、粉碎することにより、二重結合量0.031meq/g、MI80g/10分の末端に二重結合を有するポリプロピレンを得た。

【0048】合成例2

20 ボロン酸基を末端に有するポリプロピレンの合成:冷却器および攪拌機付きのセバラブルフラスコに合成例1で得られたポリプロピレン100g、デカリン200gを仕込み、窒素置換を行なった後、180°Cとし、さらに反応器に窒素を30分間導入した。これにホウ酸トリメチル5.5gおよびボランートリエチルアミン錯体760ミリグラム(mg)を加え180°Cで4時間反応を行なった後、室温に冷却した。得られたゲル状ポリプロピレンをメタノールとアセトンの1/1混合液により良く洗浄後、乾燥することによってボロン酸基量0.025meq/g、MI4g/10分のポリプロピレン(下記式(IX))を得た。

【0049】

【化9】



【0050】得られたポリマーの270MHz¹H-NMRチャートを図1に示すが、3.8ppmのピークはポリマー中のボロン酸と溶媒中のエチレングリコールと反応することによって生成したボロン酸エチレングリコールエステルの存在を示している。

【0051】合成例3

二重結合を末端に有するエチレン-プロピレン共重合体の合成:セバラブルフラスコにプロピレン含量26%、MI(230°C、荷重2160g)0.7g/10分の

エチレン-プロピレン共重合体250gを仕込み、真空中バス温280°Cで30分加熱後、さらにバス温を320°Cに昇温し2時間10分加熱を行なうことにより、プロピレン含量26%、二重結合量0.035meq/g、MI8g/10分の末端に二重結合を有するエチレン-プロピレン共重合体を得た。

【0052】合成例4

ボロン酸基を末端に有するエチレン-プロピレン共重合体の合成:冷却器付きのセバラブルフラスコに合成例3

で得られたエチレン-プロピレン共重合体30g、ボラン-ビリジン錯体145mg、ホウ酸トリプチル1.12gを仕込み、窒素置換を行なった。170°Cで40分間反応を行なった後、220°Cに昇温し、1時間反応を行なった。室温に冷却し、得られたゲル状ポリマーをトルエンに溶解し、メタノール-アセトン1:1の混合溶媒で再沈し、さらにこれを繰り返すことにより精製した。80°Cで12時間真空乾燥することによってボロン酸基量0.018meq/g、M11.5g/10分のエチレン-プロピレン共重合体を得た。

【0053】合成例5

二重結合を末端に有する低密度ポリエチレンの合成：セバラブルフラスコにM10.35g/10分の低密度ポリエチレン200gを仕込み、真空下、バス温260°Cで30分加熱後、さらにバス温を340°Cに昇温し2時間加熱を行なうことにより、二重結合量0.06meq/g、M190g/10分の二重結合を有する低密度ポリエチレンを得た。

【0054】合成例6

ボロン酸基を末端に有する低密度ポリエチレンの合成：冷却器付きのセバラブルフラスコに合成例5で得られた低密度ポリエチレン30g、ボラン-ビリジン錯体300mg、ホウ酸トリプチル2.25g、デカリン50gを仕込み、窒素置換後、190°Cで3時間反応を行なった。室温に冷却し、得られたゲル状ポリエチレンをメタノール-アセトン1:1の混合溶媒で良く洗浄後、乾燥することにより、ボロン酸基量0.035meq/g、M12g/10分のエチレン-プロピレン共重合体を得た。

【0055】合成例7

3-メルカブトプロピルボロン酸エチレングリコールエステルの合成：冷却器および滴下ロート付きフラスコに水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)19.26gを仕込み窒素置換を行なった。これにベンゾフェノンおよび金属ナトリウムで乾燥し蒸留したTHF500mlを仕込み、アイスバスで0°Cに冷却した後、攪拌を行ないながら三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体99.95gを30分かけて滴下を行なった。2時間後0°Cで2-ブロベン-1-チオール45.61gを30分かけて滴下を行なった。40分間攪拌した後60°Cに昇温してさらに3時間攪拌を行なった。0°Cに冷却しメタノール100mlを40分かけて滴下を行なった。反応液を濾過し固体分を除いた後、溶媒を留去し、エチレングリコール38gを加え塩化メチレン-水で抽出し過剰のエチレングリコールを除き、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧蒸留により3-メルカブトボロン酸エチレングリコールエステルおよび2-メルカブト-1-メチルエチルボロン酸エチレングリコールエステルの4:1の混合物46.7gを得た(沸点70°C(4mmHg))。

【0056】合成例8

18
4-(2-メルカブトエチル)フェニルボロン酸エチレングリコールエステルの合成：脱水分留管付きのフラスコに4-ビニルフェニルボロン酸2.92g、エチレングリコール1.38g、ベンゼン50ml仕込み、80°Cで30分間加熱し、留出した水を除いた。この反応溶液にチオ酢酸3.18g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル47mgを加え、75°Cで2時間加熱した。反応溶媒を留去後、残渣を塩化メチレン/炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出し、この塩化メチレン層を硫酸マグネシウムにより乾燥後、溶媒を留去した。これによって得られた粗製4-(2-アセチルチオエチル)フェニルボロン酸エチレングリコールエステル5g、メタノール20ml、トリエチルアミン10mlをフラスコに仕込み、窒素下65°Cで20時間反応後、減圧蒸留により4-(2-メルカブトエチル)フェニルボロン酸エチレングリコールエステル3.55gを得た。(沸点135°C(0.2mmHg))。

【0057】合成例9

3-メルカブトプロピル(3-メチル-2-ブチル)ボリン酸メチルエステルの合成：滴下ロートおよび攪拌機を備えたフラスコを窒素置換し、1NのボランTHF溶液310mlを仕込んだ。アイスバスで0°Cに冷却した後、攪拌を行ないながら2-メチル-2-ブテン21.74gを6分かけて滴下を行なった。30分後0°Cで2-ブロベン-1-チオール22.79gを30分かけて滴下を行なった。40分間攪拌した後60°Cに昇温してさらに1時間攪拌を行なった。0°Cに冷却しメタノール50mlを12分かけて滴下を行なった。溶媒を留去した後、蒸留によって、3-メルカブトプロピル(3-メチル-2-ブチル)ボリン酸メチルエステル27.2gを得た(沸点50°C(0.5mmHg))。

【0058】合成例10

末端にボロン酸エステル基を有するポリスチレンの合成：攪拌機および還流冷却器を備えたフラスコにスチレン500gおよび合成例7で得られた3-メルカブトプロピルボロン酸エチレングリコールエステル(MPB E)0.0765gを仕込み、減圧脱気を行なった。120°Cに加熱後、MPBE 0.394%、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル0.069%のスチレン溶液を最初、7.2mlフィード後、0.5ml/分の割合でフィードを行ない、210分後反応およびフィードを停止した。この時の重合率は45%であった。このポリスチレンをメタノールで再沈することにより精製し、さらに乾燥することにより、M12g/10分の、末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を0.013meq/g有するポリスチレンを得た。

【0059】合成例11

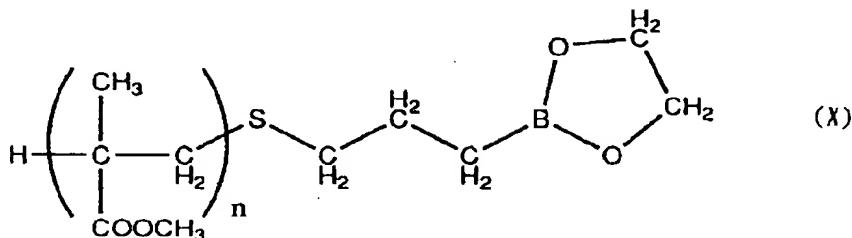
末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリメチルメタクリレートの合成：攪拌機および冷却器を備えたフラスコにメチルメタクリレート150g、合

成例7で得られた3-メルカブトプロピルボロン酸エチレングリコールエステル0.876gを仕込み、窒素を吹き込みことによって脱気を行なった後、80°Cに昇温し、別途調製したアゾビスイソブチロニトリルの0.23%トルエン溶液を最初1.5mI添加後、30分ごとに0.5mI添加した。5時間後、冷却し、重合を停止させた。このときの重合率は47%であった。得られた*

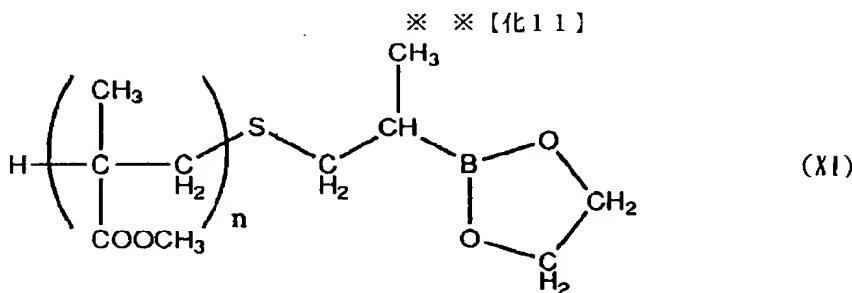
*ポリメチルメタクリレートをメタノールで再沈後、乾燥することにより、M10.5g/10分の、末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を0.03meq/g有するポリメチルタクリレート(下記式(X)および下記式(XI)約8:2の混合物)を得た。

【0060】

【化10】



【0061】



【0062】得られたポリマーの $270\text{MHz}^1\text{H-NMR}$ チャートを示すが、4.18ppmのピークは(式(X))のボロン酸エチレングリコールエステルの存在を示し、4.2ppmのピークは(式(XI))のボロン酸エチレングリコールエステルの存在を示す。

【0063】合成例12

末端にボロン酸エステル基を有するポリメチルメタクリレートの合成:合成例1の3-メルカブトプロピルボロン酸エチレングリコールエステルの代わりに合成例8で得られたメルカブトエチルフェニルボロン酸エチレングリコール1.248gを用い合成例11と同様な条件で重合および後処理を行なった。その結果、M10.5g/10分の、末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を0.03meq/g有するポリメチルメタクリレートを得た。

【0064】合成例13

末端にボリン酸基を有するポリメチルメタクリレートの合成:攪拌機および冷却器を備えたフラスコにメチルメタクリレート150g、合成例9で得られた3-メルカブトプロピル(3-メチル-2-ブチル)ボリン酸メチルエステル1.225gを仕込み、窒素を吹き込むことによって脱気を行なった後、80°Cに昇温し、別途調製したアゾビスイソブチロニトリルの0.23%トルエン溶液を最初1.5mI添加後、30分ごとに0.5mI添加した。5時間後、冷却し、重合を停止させた。この

ときの重合率は61%であった。得られたポリメチルメタクリレートをメタノールで再沈後、乾燥することにより、M10.5g/10分の、末端にボリン酸基を0.03meq/g有するポリメチルメタクリレートを得た。

【0065】合成例14

側鎖にボロン酸エステル基を有するスチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体水添物の合成:攪拌機および冷却器を有するセバラブルフラスコに公知の方法により合成した無水マレイン酸変性水素添加スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体(スチレン含量35%、水添率96%、無水マレイン酸量0.03meq/g)30gおよびキシレン100gをセバラブルフラスコに仕込み、さらに別途、キシレン20g、3-アミノフェニルボロン酸-水和物310mg、エチレングリコール120mgを脱水蒸留することによって調製した3-アミノフェニルボロン酸エチレングリコールエステル/キシレン溶液を添加し、140°C3時間加熱した。冷却後、0.1%エチレングリコールを含有するメタノールで再沈精製後、乾燥することにより、M12g/10分の、側鎖にボロン酸エチレングリコールエステル基を0.028meq/g有する水添スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体を得た。

【0066】実施例1

50 合成例2の末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5

21

gとクラレ製エバール（登録商標）-F101（エチレン含量32モル%、けん化度99.5%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度1.1d1/gのEVOH）45gを用いて、以下の条件で溶融混練を行なった。

使用機械：ブラストグラフ

ローター形状：ローラー型

回転数：80 rpm

混練温度：220°C

混練時間：10分

上記の方法によって得られた樹脂組成物を、220°Cで熱プレスすることによって厚さ100μmのフィルムにした。このフィルムを液体窒素中で破断し、破断面を140°Cのキシレンにより抽出後、走査電子顕微鏡により破断面を観察した。その結果、ポリプロピレンの平均分散粒径は0.3μmで、このプレスフィルムのヘイズは15%であった。このフィルム片を加圧条件下で110°Cの熱水で30分間処理したがフィルムの形状はほとんど変形しなかった。

【0067】比較例1

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5gの代わりに、未変性ポリプロピレン（MI 4g/10分）5gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中の未変性ポリプロピレンの平均分散粒径は5μm、フィルムのヘイズは43%であり、相溶性、透明性共に不良であった。また110°Cの熱水処理により一部変形した。

【0068】比較例2

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5gの代わりに、未変性ポリプロピレン（MI 4g/10分）5gを用い、エチレン-ビニルアルコール系重合体として、ホウ酸処理したエチレン含量32モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体（ホウ酸含量0.14%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度0.83d1/g）を用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリプロピレンの平均分散粒径は5μm、フィルムのヘイズは40%であり、相溶性、透明性共に不良であった。また110°Cの熱水処理により一部変形した。

【0069】比較例3

クラレ製エバール（登録商標）-F101のみを220°Cで熱プレスした後、実施例1と同様な条件で熱水処理を行なった結果、完全に変性し原形をとどめない状態になった。

【0070】実施例2

合成例2の末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5g、未変性ポリプロピレン（MI 1.5g）40g、クラレ製エバール（登録商標）-E105（エチレン含量44モル%、けん化度99.5%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度0.96d1/g）5gを用い

て、以下の条件で溶融混練を行なった。

使用機械：ブラストグラフ

ローター形状：ローラー型

回転数：80 rpm

混練温度：220°C

混練時間：10分

上記の方法によって得られた樹脂組成物を、220°Cで熱プレスすることによって厚さ100μmのフィルムにした。このフィルムを液体窒素中で破断し、破断面を80°Cのジメチルスルホキサイド（DMSO）により抽出後、走査電子顕微鏡により破断面を観察した。その結果、フィルム中のエチレン-ビニルアルコール共重合体の平均分散粒径は0.3μmで、このプレスフィルムのヘイズは13%であった。

【0071】比較例4

末端ボロン酸基を有するポリプロピレン5gの代わりにポリプロピレン（MI 4g/10分）5gを用いた他は、実施例2と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-ビニルアルコール共重合体の平均分散粒径は6μmでヘイズは40%であった。

【0072】実施例3

末端にボロン酸基を有するポリプロピレンの代わりに合成例4の末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-プロピレン共重合体の平均分散粒径は0.4μm、フィルムのヘイズは40%であった。さらに上記組成物を小型射出成形機により成形した試料片の、ノッチ付きIzod衝撃強度をJISK7120の方法に従って測定したところ、25Kgf·cm/cm²であった。

【0073】実施例4

末端にボロン酸基を有する数ポリプロピレンの代わりに合成例4の末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体10gを使用し、さらにクラレ製エバール（登録商標）-F101（エチレン含量32モル%、けん化度99.6モル%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度1.1d1/g）45gの代わりに同エバール（登録商標）40gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-プロピレン共重合体の平均分散粒径は0.4μm、フィルムのヘイズは65%であった。さらに上記組成物を小型射出成形機により成形した試料片のノッチ付きIzod衝撃強度をJISK7120の方法に従って測定したところ破断しなかった。

【0074】比較例5

末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5gの代わりにエチレン-プロピレン共重合体（プロピレン含量26%、MI 2g/10分）10gを用いた他は実施例4と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-プロピレン共重合体の平均分散粒径

10 10°Cのジメチルスルホキサイド（DMSO）により抽出後、走査電子顕微鏡により破断面を観察した。その結果、フィルム中のエチレン-ビニルアルコール共重合体の平均分散粒径は0.3μmで、このプレスフィルムのヘイズは13%であった。

【0071】比較例4

末端ボロン酸基を有するポリプロピレン5gの代わりにポリプロピレン（MI 4g/10分）5gを用いた他は、実施例2と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-ビニルアルコール共重合体の平均分散粒径は6μmでヘイズは40%であった。

【0072】実施例3

末端にボロン酸基を有するポリプロピレンの代わりに合成例4の末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-プロピレン共重合体の平均分散粒径は0.4μm、フィルムのヘイズは40%であった。さらに上記組成物を小型射出成形機により成形した試料片の、ノッチ付きIzod衝撃強度をJISK7120の方法に従って測定したところ、25Kgf·cm/cm²であった。

【0073】実施例4

末端にボロン酸基を有する数ポリプロピレンの代わりに合成例4の末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体10gを使用し、さらにクラレ製エバール（登録商標）-F101（エチレン含量32モル%、けん化度99.6モル%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度1.1d1/g）45gの代わりに同エバール（登録商標）40gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-プロピレン共重合体の平均分散粒径は0.4μm、フィルムのヘイズは65%であった。さらに上記組成物を小型射出成形機により成形した試料片のノッチ付きIzod衝撃強度をJISK7120の方法に従って測定したところ破断しなかった。

【0074】比較例5

末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5gの代わりにエチレン-プロピレン共重合体（プロピレン含量26%、MI 2g/10分）10gを用いた他は実施例4と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のエチレン-プロピレン共重合体の平均分散粒径

50

は7 μm 、フィルムのヘイズは8.3%であり、さらに射出成形した試料片のノッチ付きI z o d衝撃強度は9 Kgf · cm/cm²であった。

【0075】実施例5

末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5 gの代わりに合成例6のボロン酸基を有する低密度ポリエチレン5 gを用いた他は実施例3と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリエチレンの平均分散粒径は0.4 μm 、フィルムのヘイズは1.2%、さらに射出成形した試料片のノッチ付きI z o d衝撃強度は12 Kgf · cm/cm²であった。

【0076】比較例6

末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5 gの代わりに低密度ポリエチレン(MI 2 g/10分)5 gを用いた他は実施例3と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリエチレンの平均分散粒径は4 μm 、フィルムのヘイズは2.0%、さらに射出成形した試料片のノッチ付きI z o d衝撃強度は3.5 Kgf · cm/cm²であった。

【0077】比較例7

クラレ製エバール(登録商標)-F101のみを用い、実施例3と同様に射出成形した試料片のノッチ付きI z o d衝撃強度は2.1 Kgf · cm/cm²であった。

【0078】実施例6

末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5 gの代わりに合成例14の側鎖にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するスチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体水添物5 gを用いた他は実施例3と同様にしてフィルムを得た結果、フィルム中のプロック共重合体の平均粒径は0.4 μm 、ヘイズは1.3%、さらに射出成形した試料片のノッチ付きI z o d衝撃強度は2.3 Kgf · cm/cm²であった。

【0079】比較例8

末端にボロン酸基を有するエチレン-プロピレン共重合体5 gの代わりにスチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体水添物(スチレン含量3.5%、MI 2 g/10分、水添率9.5%)5 gを用いた他は実施例3と同様にしてフィルムを得た結果、プロック共重合体の平均粒径5 μm 、ヘイズは3.5%、射出成形した試料片のノッチ付きI z o d衝撃強度は4.5 Kgf · cm/cm²であった。

【0080】実施例7

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5 gの代わりに合成例10の末端にボロン酸基を有するポリスチレン5 gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリスチレンの平均分散粒径は0.5 μm 、ヘイズ3.2%であった。

【0081】比較例9

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5 gの代わりにMI 2 g/10分のポリスチレン5 gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリスチレン平均分散粒径は5 μm 、ヘイズは8.5%であった。

【0082】実施例8

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5 gの代わりに合成例11の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリメチルメタクリレート5 gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリメチルメタクリレートの平均分散粒径は0.08 μm 、フィルムのヘイズは8%であった。

【0083】実施例9

20 末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5 gの代わりに合成例12の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリメチルメタクリレート5 gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリメチルメタクリレートの平均分散粒径は0.1 μm 、フィルムのヘイズは1.1%であった。

【0084】実施例10

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5 gの代わりに合成例13の末端にボリジン酸基を有するポリメチルメタクリレート5 gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリメチルメタクリレートの平均分散粒径は0.1 μm 、フィルムのヘイズは1.0%であった。

【0085】比較例10

末端にボロン酸基を有するポリプロピレン5 gの代わりにMI 0.5 g/10分の通常のポリメチルメタクリレート5 gを用いた他は、実施例1と同様にしてフィルムを得たところ、フィルム中のポリメチルメタクリレートの平均分散粒径は2.5 μm 、フィルムのヘイズは7.2%であった。

40 【0086】

【表1】

	組成			成分(B)			MI (g/10分)
	成分(A) (重量)	成分(B) (重量)	成分(C) (重量)	ベース ポリマー	結合形態	官能基量 (meq/g)	
実施例1 比較例1	EVOH(9)	PP(合計2)(1) PP(MI=4)(1)	— —	PP*1 PP	末端ポロノン酸基 —	0.025 —	4 4
" 2	EVOH(9)	PP(MI=4)(1)	ホウ酸 —	PP —	— —	— —	— —
" 3	EVOH(10)	—	—	PP(MI=1.5)(8)	末端ポロノン酸基 —	0.025 —	4 4
実施例2 比較例4	EVOH(1)	PP(合計2)(1) PP(MI=4)(1)	PP(MI=1.5)(8) PP(MI=1.5)(8)	PP PP	— —	— —	— —

※1 PP.....ポリプロピレン

	フィルム中の成分 (A)または、成分 (B)の分散粒径 (μ m)	フィルムの特性	
		ヘイズ (%)	※2 耐熱水性
実施例 1	0.3 (Bの分散粒径)	15	○
比較例 1	5 (Bの分散粒径)	43	×
〃 2	5 (Bの分散粒径)	40	×
〃 3	—	—	×
実施例 2	0.3 (Aの分散粒径)	13	○
比較例 4	6 (Aの分散粒径)	40	×

※2 ○……耐熱水性良好、変形なし
×……耐熱水性良好、変形あり

	組成		成分(B)				成分(C)			成分(B)			MI (g/10g)
	成分(A) (重錠)	成分(B) (重錠)	成分(C) (重錠)	ベース ポリマー	結合形態	官能基量 (meq/g)	MI (g/10g)						
実施例3	EVOH(9)	EP(試験4)(1)	—	EP※3	末端ボロン酸基	0.018	1.5						
” 4	EVOH(8)	EP(試験4)(2)	—	EP	末端ボロン酸基	0.018	1.5						
比較例5	EVOH(8)	EP(MI=2)(2)	—	EP	—	—	2						
実施例5	EVOH(9)	LDPE(試験6)(1)	—	LDPE※4	末端ボロン酸基	0.035	2						
比較例6	EVOH(9)	LDPE(MI=2)(1)	—	LDPE	—	—	2						
” 7	EVOH(10)	—	—	—	—	—	—						
実施例6	EVOH(9)	SEPS(試験14)(1)	—	SEPS※5	末端ボロン酸基/カルボキシル基	0.028	2						
比較例8	EVOH(9)	SEPS(MI=2)(1)	—	SEPS	—	—	2						

※3 EP ……エチレン-プロピレン共重合体

※4 LDPE…低密度ポリエチレン

※5 SEPS…ステレン-イソブレン-ステレン-チレン-ブロック共重合体水添物

【0089】
【表4】

	フィルム中 の成分(B) 分散粒径 (μm)	ヘイズ (%)	耐衝撃性 (Kgf.cm /cm ²) (20°C)
実施例 3	0.4	40	25
" 4	0.4	65	破壊せず
比較例 5	7	83	9
実施例 5	0.4	12	12
比較例 6	4	20	3.5
" 7	-	-	2.1
実施例 6	0.3	13	23
比較例 8	5	35	4.5

【0090】
【表5】

	組成			成分(B)			M 1 (g/10g)
	成分(A) (重量)	成分(B) (重量)	成分(C) (重量)	ペース ポリマー	結合形態	官能基量 (meq/g)	
実施例 7	EVOH(9)	PSI(合計10)(1)	-	PSI ^{※6}	末端ボロン酸基	0.013	1.5
比較例 9	EVOH(9)	PSI(MI=2)(1)	-	PSI ^{※6}	-	-	1.5
実施例 8	EVOH(9)	PMMA(合計11)(1)	-	PMMA ^{※7}	末端ボロン酸イソチリコール イソテル基	0.03	0.5
" 9	EVOH(9)	PMMA(合計12)(1)	-	PMMA	末端ボロン酸イソチリコール イソテル基	0.03	0.5
" 10	EVOH(9)	PMMA(合計13)(1)	-	PMMA	末端ボリノン酸基	0.03	0.5
比較例 10	EVOH(9)	PMMA(MI=0.5)(1)	-	PMMA	-	-	0.5

※6 PSI ***ポリスチレン

※7 PMMA ***ポリメチルメタクリレート

【0091】
【表6】

	フィルム中の成分(B) の分散粒径 (μm)	ヘイス (%)
実施例 7	0.5	32
比較例 9	5	85
実施例 8	0.08	8
" 9	0.1	11
" 10	0.1	10
比較例 10	2.5	72

【0092】合成例3-1

末端に二重結合を有するポリプロピレンの合成
フィーダーに窒素導入管を備えたスクリュー径25mmの二軸セグメント式押出機にポリプロピレン(M1 0.25g/10分、密度0.90)を供給し、下記の条件で押出しペレット化を行った。

温度条件(℃) : C1/C2/C3/C4/C5/ダイ = 250/370/370/350/270/210

吐出量: 1.45Kg/h

スクリュー回転数: 235 rpm

窒素流量: 5L/min

得られたペレットをヘキサンに1日浸漬後、乾燥することにより、二重結合量0.012meq/g、M1 2.4g/10分のポリプロピレンを得た。

【0093】合成例3-2

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリプロピレンの合成冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセバラブルフラスコに合成例3-1の末端に二重結合を有するポリプロピレン1000g、デカリン2000gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル40g、ボランートリエチルアミン錯体2.9gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留器具を取り付け、さらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥および粉碎することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.012meq/g、M1 13g/10分のポリプロピレンを得た。

【0094】合成例3-3

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレン(ULDPE)の合成:冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセバラブルフラスコに末端に二重結合を有する超低密度ポリエチレン(M1 4g/10分、密度0.89、二重結合量0.048meq/g)1000g、デカリン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル78g、ボランートリエチルアミン錯体5.8gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留器具を取り付け、さらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチルトリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥および粉碎することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.27meq/g、M1 3g/10分の超低密度ポリエチレンを得た。

【0095】合成例3-4

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレンの合成:冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセバラブルフラスコに末端に二重結合を有する高密度ポリエチレン(M1 0.5g/10分、密度0.957、末端二重結合量0.04meq/g)800g、デカリン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル59g、ボランートリエチルアミン錯体4.3gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留器具を取り付け、さらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレングリコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥および粉碎することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.033meq/g、M1 0.15g/10分の高密度ポリエチレンを得た。

【0096】実施例3-1

スクリュー径25mmの二軸セグメント式押出機に、合成例3-3の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレン20重量部およびクラレ製エバールL101(エチレン含量27モル%、ケン化度99.7モル%、含水フェノール中30℃における極限粘度1.1d1/gのEVOH)80重量部を供給し、下記の条件で押出しペレット化を行った。ペレット中の超低密度ポリエチレンの分散粒径は0.1μmであった。

温度条件(℃) : C1/C2/C3/C4/C5/ダイ = 220/220/220/220/220/220

吐出量: 2Kg/h

スクリュー回転数: 115 rpm

得られたペレットを射出成形により、試験片を作製し、この試験片の-40℃におけるノッチ付きIzod衝撃強度は12Kgf·cm/cm²であり、-40℃における落球衝撃強度は300Kgf·cm以上であった。落球衝撃強度はJIS K7211によって測定した。

【0097】実施例3-2

スクリュー径25mmの二軸セグメント式押出機に、合成例3-4の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレン20重量部およびクラレ製エバールL101(エチレン含量27モル%、ケン化度99.9モル%、含水フェノール中30℃における極限粘度1.1d1/gのEVOH)80重量部を供給し、下記の条件でペレット化を行った。ペレット中の高密度ポリエチレンの分散粒径は0.2μmであった。

温度条件(℃) : C1/C2/C3/C4/C5/ダイ = 240/240/240/240/240/240

吐出量: 2Kg/h

スクリュー回転数: 115 rpm

得られたペレットを射出成形により、試験片を作製し、

この試験片の-40°Cにおけるノッチ付きIzod衝撃強度は6.1Kgf·cm/cm²であり、-40°Cにおける落球衝撃強度は110Kgf·cmであった。

【0098】実施例3-3

末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレンの代わりに、合成例3-2の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリプロピレンを用い、実施例3-1と同様の試験をおこなった。その結果Izod強度は4.5Kgf·cm/cm²であり、落球衝撃強度は73Kgf·cmであった。ベレット中のポリプロピレンの分散粒径は0.2μmであった。

【0099】比較例3-1

実施例3-1において末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレン20重量部の代わりに合成例3-3で用いた末端に二重結合を有する超低密度ポリエチレンを用い、実施例3-1と同様の試験を行った。その結果Izod衝撃強度は3.8Kgf·cm/cm²であり、落球衝撃強度は10Kgf·cmであった。ベレット中の超低密度ポリエチレンの分散粒径は6μmであった。

【0100】比較例3-2

実施例3-2において末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレン20重量部の代わりに、合成例3-4で用いた末端に二重結合を有する高密度ポリエチレンを用い、以下実施例3-2と同様の試験を行った。その結果Izod強度は3.5Kgf·cm/cm²であり、落球衝撃強度は5Kgf·cm/cmであった。ベレット中の高密度ポリエチレンの分散粒径は10μmであった。

【0101】比較例3-3

実施例3-3において末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有するポリプロピレンの代わりに、合成例3-1で用いた末端に二重結合を有するポリプロピレンを用い、実施例3-3と同様の試験を行った。その結果Izod強度は2.8Kgf·cm/cm²であり、落球衝撃強度は8Kgf·cmであった。ベレット中のポリプロピレンの分散粒径は5μmであった。

【0102】比較例3-4

クラレ製エバールL101(エチレン含量27モル%、ケン化度99.7モル%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度1.1dL/gのEVOH)を射出成形により、試験片を作製し、この試験片の-40°Cにおけるノッチ付きIzod衝撃強度は1.8Kgf·f·cm/cm²であり、-40°Cにおける落球衝撃度は54Kgf·f·cmであった。

【0103】実施例3-4

スクリュー径25mmの二軸セグメント式押出機に、合成例3-3の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する超低密度ポリエチレン10重量部、変性

6-ナイロン(ポリ(カブロラクタム-ラウリロラクタム)共重合体10重量部、ラウリロラクタム含有量35重量%、MI(210°C、荷重2160g)8g/10分)およびクラレ製エバールL101(エチレン含量27モル%、ケン化度99.7モル%、含水フェノール中30°Cにおける極限粘度1.1dL/gのEVOH)80重量部を供給し、下記の条件で押出しベレット化を行った。

温度条件(°C): C1/C2/C3/C4/C5/ダイ=220/220/220/220/220/220
吐出量: 2Kg/h

スクリュー回転数: 115 rpm

得られたベレットをT-ダイを備えた20φ押出機により厚さ50μmのフィルムを製造した。このフィルム片(5cm×1cm)に5%の歪をかけた状態で、40°Cのトルエンに30分間浸漬した結果、クラックは発生せず、耐ストレ划痕性は良好であった。

【0104】実施例3-5

スクリュー径25mmの二軸セグメント式押出機に、実施例3-1のブレンド物のベレット5重量部、PAXON社製Q450(高密度ポリエチレン)90重量部および三井石油化学製アドマーNF450A(接着剤)(無水マレイン酸変性ポリエチレン)5重量部を供給し、下記の条件で押出しベレット化を行った。

温度条件(°C): C1/C2/C3/C4/C5/ダイ=240/240/240/240/240/240
吐出量: 2Kg/h

スクリュー回転数: 115 rpm

得られた、ベレットを射出成形により厚さ6.2mmの試験片を作製し、この-40°Cでノッチ付きIzod衝撃試験を行ったところ、Izod衝撃強度は14.4Kgf·f·cm/cm²であった。

【0105】実施例3-6

PAXON社製Q450(高密度ポリエチレン)90重量部、クラレ製エバールL101(EVOH)5重量部および三井石油化学製アドマー(登録商標)NF450A 5重量部を40φ一軸押出機フィーダーに供給し、ブレンドベレット化を行った。内径6.5mmの押出機I、内径4.0mmの押出機II、内径4.0mmの押出機III、内径4.0mmの押出機IVを備え、押出機I、II、IIIにあっては溶融材料が各々二層に分岐後、押出機IVより溶融押出された樹脂層に押出機IIIよりの樹脂、押出機IIよりの樹脂、押出機Iよりの樹脂と順次合流させるタイプのフィードブロック式四種七層共押出装置を用い、押出機Iには(P₁)層樹脂としてPAXON社製Q450(高密度ポリエチレン)、押出機IIには(P₂)層樹脂として上記ブレンドベレット100重量部および合成例3-4の末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレン4重量部、押出機IIIには(P₃)層樹脂として三井石油化学製アドマー

40

(登録商標) N F 4 5 0 A、押出機TVには (P₁) 樹脂層としてクラレ製エバール L 1 0 1 を供給し、ダイ温度 240°C、引き取り速度 1 m/分で共押出しを行い、(P₁) / (P₂) / (P₃) / (P₄) / (P₅) / (P₆) の四種六層の積層体を得た。各層の厚みは 150 μm (P₁) / 400 μm (P₂) / 20 μm (P₃) / 50 μm (P₄) / 20 μm (P₅) / 400 μm (P₆) である。このシートの膜面は波状模様がなく、またグルブツの発生もなく良好であった。

【0106】比較例 3-5

実施例 3-6において末端にボロン酸エチレングリコールエステル基を有する高密度ポリエチレンを用いないで、以下実施例 3-6 と同様な試験を行ったところ、シ*

*ート中央に波状模様が発生し、膜面は不良であった。

【0107】

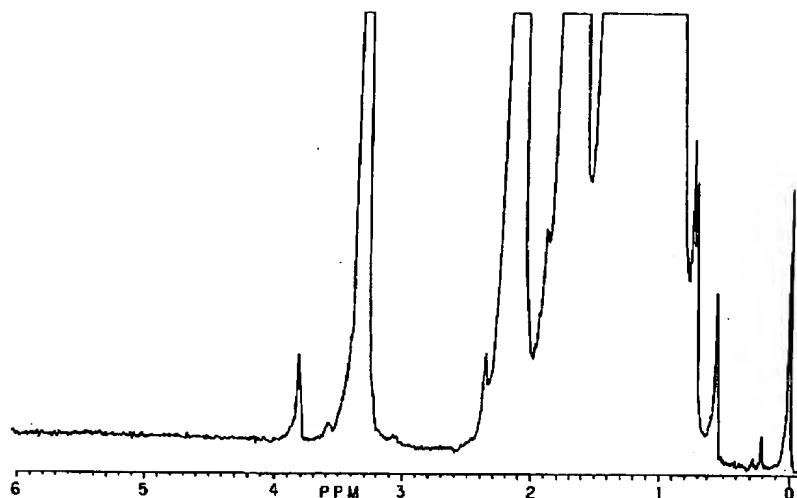
【発明の効果】本発明によれば、相溶性および透明性の優れた、さらには機械的特性の優れた樹脂組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

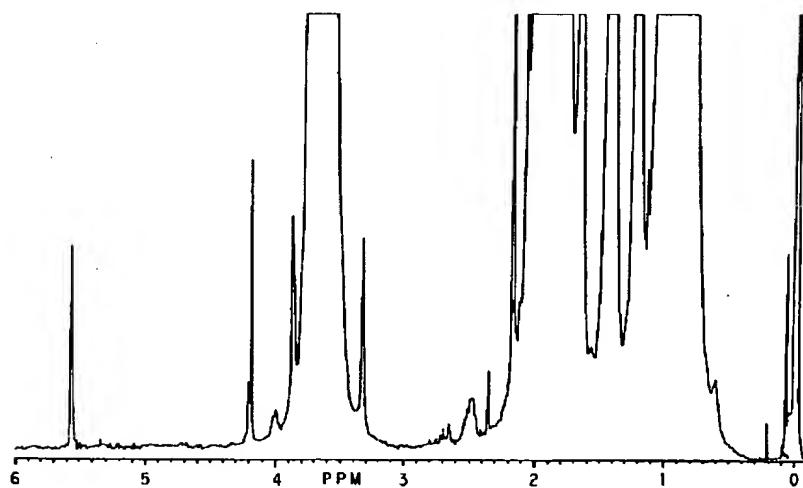
【図1】合成例 2 により得た末端にボロン酸基を有するポリプロピレンの 270 MHz ¹H-NMR チャートを示す。

10 【図2】合成例 11 により得た末端にボロン酸エステル基を有するポリメチルメタクリレートの 270 MHz ¹H-NMR チャートを示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. **7** 識別記号 **F I**
C 0 8 L 101/02 C 0 8 L 101/02

(56)参考文献 特開 平4-149236 (JP, A)
特開 平4-211443 (JP, A)
特開 平3-227344 (JP, A)
特開 平2-166146 (JP, A)
特開 昭60-238345 (JP, A)
特開 平6-200172 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. **7**, D B名)

C08L 23/08
C08L 23/26
C08L 29/04
C08L 47/00
C08L 101/02
C08F 8/42

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.